

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-357813

(P2002-357813A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333	5 0 0 2 H 0 9 0
B 2 9 C 41/12		B 2 9 C 41/12	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z 4 F 2 0 5
G 0 9 F 9/30	3 1 0	G 0 9 F 9/30	3 1 0 5 C 0 9 4
// B 2 9 K 81:00		B 2 9 K 81:00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-164068(P2001-164068)

(22) 出願日 平成13年5月31日 (2001. 5. 31)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 松岡 祥樹

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 平川 学

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

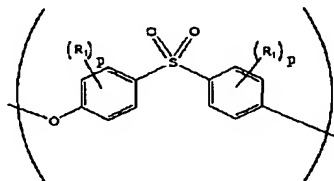
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ディスプレイ用プラスチックフィルム

(57) 【要約】

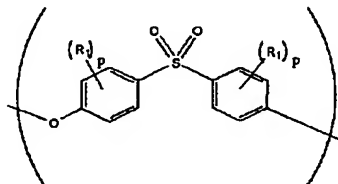
【課題】 光学的な透明性や等方性に優れた液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムを提供する。

【解決手段】 還元粘度が0.60~1.0dl/gであり、一分子あたり下記構造で表される繰り返し構造単位を80モル%以上含有する芳香族ポリサルホン樹脂を含み、400nmでの光線透過率が84%以上であり、イエローインデックスが2.5以下であり、フィルム面内で遅相軸方向の屈折率( $n_s$ )と進相軸方向の屈折率( $n_f$ )の差( $\Delta n$ )が $1.0 \times 10^{-4}$ 以下であることを特徴とする液晶ディスプレイ用プラスチックフィルム。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】還元粘度が0.60～1.0dl/gであり、一分子あたり下記構造で表される繰返し構造単位を80モル%以上含有する芳香族ポリサルホン樹脂を含み、400nmでの光線透過率が84%以上であり、イエローインデックスが2.5以下であり、フィルム面内で遅相軸方向の屈折率( $n_s$ )と進相軸方向の屈折率( $n_f$ )の差( $\Delta n$ )が $1.0 \times 10^{-4}$ 以下であることを特徴とする液晶ディスプレイ用プラスチックフィルム。



【請求項2】芳香族ポリサルホン樹脂を、アミド類、スルホキシド類、フェノール類、ハロゲン化炭素類および環状エステル類からなる群から選ばれる少なくとも1つの溶媒に溶解して得られる溶液組成物を流延し、溶媒を蒸発せしめて得られる請求項1記載の液晶ディスプレイ用プラスチックフィルム。

【請求項3】請求項1記載の芳香族ポリサルホン樹脂を、アミド類、スルホキシド類、フェノール類、ハロゲン化炭素類および環状エステル類からなる群から選ばれる少なくとも1つの溶媒に溶解して溶液組成物を得、該溶液組成物を流延し、溶媒を蒸発せしめることを特徴とする液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムの製造方法。

【請求項4】請求項1または2記載のプラスチックフィルムを用いて得られる液晶ディスプレイ用プラスチック基板。

【請求項5】請求項4記載の液晶ディスプレイ用プラスチック基板を用いて得られる液晶ディスプレイ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムおよびそれを用いた液晶ディスプレイ用プラスチック基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示装置の軽薄化を目的としてガラス基板に替わる材料として高分子電極基板（以下、プラスチック基板と記載）が検討されている。プラスチック基板には、透過する偏光を液晶層に正確に伝達するための、高い光学的な透明性や等方性、均質性、透明電極や配向膜などへの加工時の熱に対する耐熱性が要求される。そのため、プラスチック基板としては、高い耐熱性を有する芳香族ポリサルホン樹脂フィルムが注目されている。一般に芳香族ポリサルホン樹脂フィルムは溶融押出し法、特にTダイ法（フラットフィルムダイ）

により製造されるが、高粘度の溶融体を高温で押出すため、高分子鎖がフィルム内で配向し易い、フィルム内に応力歪が残りやすい、着色するなどの問題があり、光学的な透明性や等方性、均質性を有したフィルムを得ることは難しい。このような問題点を解決する方法として、特開平8-325388には、還元粘度が0.5dl/g（1,3-ジオキソラン中で測定）の芳香族ポリサルホン樹脂を、1,3-ジオキソランを含有する溶媒を用いて溶解し、得られた溶液を支持体上に流延し、溶媒を蒸発せしめて得られた芳香族ポリサルホン樹脂フィルムが開示されている。しかしながら、このようにして得られたフィルムは、光学的な透明性や等方性が、なお十分ではないという問題があった。

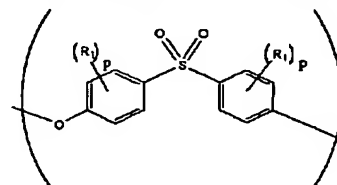
## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光学的な透明性や等方性に優れた液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムを提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記したような問題がない液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムを見出すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の還元粘度を有する芳香族ポリサルホン樹脂を必須成分とした含有してなるプラスチックフィルムが、光学的な透明性や等方性に優れており、液晶ディスプレイ用途に好適であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

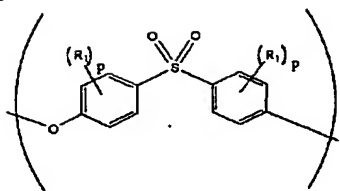
【0005】すなわち、本発明は、還元粘度が0.60～1.0dl/gであり、一分子あたり下記構造で表される繰返し構造単位を80モル%以上含有する芳香族ポリサルホン樹脂を含み、400nmでの光線透過率が84%以上であり、イエローインデックスが2.5以下であり、フィルム面内で遅相軸方向の屈折率( $n_s$ )と進相軸方向の屈折率( $n_f$ )の差( $\Delta n$ )が $1.0 \times 10^{-4}$ 以下であることを特徴とする液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムを提供するものである。



## 【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明で用いる芳香族ポリサルホン樹脂は、下記一般式(I)で示される繰返し構造単位を80モル%以上含有する樹脂である。また、該芳香族ポリサルホン樹脂は、下記一般式(II)で示される構造または下記一般式(III)で示される構造のうち少なくとも1種を含むものであってもよく、下記一般式(II)および下記一般式(III)で示される繰返し構造単位を含むランダム共重合体や交互共重合体であってもよい。

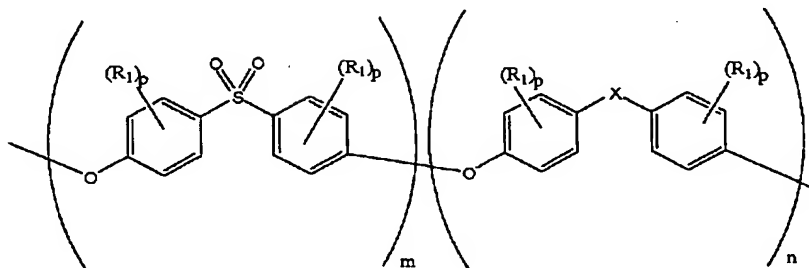
【0007】



..... (I)

(式 (I) 中、 $R_1$  は炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 2~10 のアルケニル基、フェニル基またはハロゲン原子を表し、 $p$  は 0~4 の整数である。同一または異なる核上の各  $R_1$  は互いに異なっているもよい。各  $p$  は互いに異なっているもよい。)

【0008】

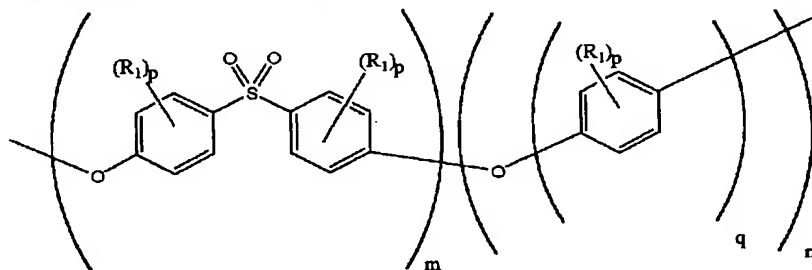


..... (II)

(式中、 $R_1$  は前記と同じものを表し、 $p$  は 0~4 の整数である。 $m$ 、 $n$  は平均繰り返し構造単位数を示し、 $m$ 、 $n$  は 0.1 から 100 までの正数である。同一または異なる核上の各  $R_1$  は互いに異なっているもよい。各

$p$  は互いに異なっているもよい。 $X$  は炭素数 1~20 の有機基、カルボニル基、2 価の硫黄原子または 2 価の酸素原子を表す。)

【0009】



..... (III)

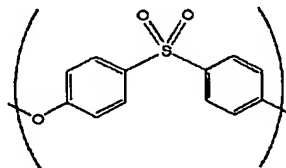
(式中、 $R_1$  は前記と同じものを表し、 $p$  は 0~4 の整数である。 $q$  は 1~5 の整数である。 $m$ 、 $n$  は平均繰り返し構造単位数を示し、 $m$ 、 $n$  は 0.1 から 100 までの正数である。同一または異なる核上の各  $R_1$  は互いに異なっているもよい。各  $p$  は互いに異なっているもよい。各  $q$  は相互に異なっているもよい。)

【0010】ここで、炭素数 1~6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また、炭素数 2~10 のアルケニル基としては、例えば、エチニル基、isopropenyl 基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数 1~20 の有機基としては、例えば、isopropylidene 基、エチリデン基、メチレン基などの飽和脂肪族アルキレン基、エチニレン基などの不飽和脂肪族アルキレン基、キシリレン基、フェニルメチレン基などの芳香族アルキレン基などが挙げられる。

【0011】本発明で用いられる芳香族ポリサルホン樹脂が、(II) または (III) で表される構造を含む場合は、 $(m/m+n)$  は 0.8 以上である。また、(II) の構造中の  $q$  は 1 または 2 であることが好ましく、

2 であることがより好ましい。

【0012】本発明においては、(I) で示される繰り返し構造単位からなる構造を含む樹脂、(II) で示される構造を含む樹脂が好ましく使用され、さらに好ましくは (I) で示される繰り返し構造単位からなる構造を含む樹脂が使用される。中でも、全ての  $p$  が 0 であるもの、即ち、下式で示される繰り返し構造単位からなる構造を含む樹脂がより好ましく、一分子鎖あたり下式で示される繰り返し構造単位を 80 モル% 以上含有する樹脂が特に好ましい。



【0013】本発明において用いられる芳香族ポリサルホン樹脂の還元粘度は、0.6~1.0 dl/g であり、好ましくは 0.60~0.90 dl/g であり、より好ましくは 0.70~0.80 dl/g である。0.6 dl/g 未満の該樹脂を用いると、流延に適した安定な芳香族ポリサルホン樹脂溶液組成物を得るのが難しい。

傾向があり、1.0 dl/gを超えると均一な溶液を調製することが困難である上に、ろ過や脱泡が困難となり、フィルムの外観に問題が生じる傾向がある。ここに、還元粘度は100 cm<sup>3</sup>のN, N-ジメチルホルムアミド中に芳香族ポリサルホンを1 g溶解させた後、この溶液の粘度を、オストワルド粘度管を使用して、25℃で測定したものである。

【0014】本発明で用いる芳香族ポリサルホン樹脂の製造する方法としては、公知の方法を採用することができる。また、市販の芳香族ポリサルホン樹脂をそのまま使用してもよい。市販の芳香族ポリサルホン樹脂としては、例えば、住友化学工業株式会社の商品名スミカエクスルPES7600Pなどの上記構造単位(I)からなるもの、AMOCO社の商品名UDELP-1700などの上記構造単位(I)および(II)からなるものが挙げられる。また、その末端構造は、各々の樹脂の製法に従って決まるものであり、特に限定されないが、例えば、-Cl、-OH、-OR (Rはアルキル基)などが挙げられる。

【0015】次に本発明で使用する芳香族ポリサルホン樹脂の溶液組成物について説明する。芳香族ポリサルホン樹脂溶液組成物に用いる溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；クレゾールなどのフェノール類；塩化メチレンなどのハロゲン化炭素類；γ-ブチロラクトンなどの環状エステル類；などの芳香族ポリサルホン樹脂の良溶媒があげられる。これらの溶媒は単独で使用しても、複数種類を混合して使用してもよい。

【0016】また、炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル・アセタール類などの芳香族ポリサルホン樹脂の貧溶媒もしくは非溶媒を添加してもよい。炭化水素類としては、シクロヘキサン、トルエン、ケトン類としては、アセトン、シクロペンタノン、エステル類としては、酢酸エチル、エーテル・アセタール類としては、メチラールが好ましく使用される。これらの貧溶媒もしくは非溶媒を添加することによって、芳香族ポリサルホン樹脂の溶液組成物の保存安定性をさらに向上させることができ、良溶媒を単独で用いた場合と比較して、同一濃度における溶液粘度が低下するため、高固形分化が達成でき、実用上大変有利となる。

【0017】溶液組成物中の芳香族ポリサルホン樹脂の濃度は、10重量%から50重量%であることが好ましく、20重量%から40重量%であることがより好ましい。10重量%未満の濃度では、実効濃度が低く、特に厚膜において乾燥の初期段階でフィルムに対流が原因となるオレンジピールが発生し、表面平滑性が低下する傾向がある。また、50重量%を超える濃度では、溶液保存時に芳香族ポリサルホン樹脂の結晶化などによりゲル

化が起こるなど安定性に劣り、さらにこの領域では溶液が高粘度であるため、ろ過性や脱泡性に劣る傾向がある。

【0018】該溶液組成物の製造方法は特に限定されることはなく、樹脂に溶媒を添加しても、溶媒に樹脂を添加してもかまわない。溶解速度を上げるためには樹脂の形態として粉末を用いることが好ましいが、特に限定されるものではない。

【0019】また、本発明の溶液組成物には必要に応じて、レベリング剤、可塑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を配合することもできる。レベリング剤としては、アクリル系、シリコン系、フッ素系のものが使用できる。可塑剤としては、芳香族ポリサルホン樹脂との相溶性が良く、相分離やブリードアウトを生じないもので、かつ着色の生じないものが好ましい。例えば、フタル酸系、リン酸系、アジピン酸系、クエン酸系、グリコール酸系などの可塑剤が挙げられ、フタル酸ブチルベンジル、リン酸トリクレジル、メチルフタルエチルグリコレートなどが好ましく用いられる。

【0020】帯電防止剤としては、表面塗布用帯電防止剤、内部練り込み用帯電防止剤のいずれのタイプも使用することができる。表面塗布用帯電防止剤としては、アクリル酸やメタクリル酸の第4級アンモニウム塩エステルを含有するポリマー、ポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステルを成分とする共重合体、ポリエチレングリコールとテレフタル酸によるポリエーテル・ポリエステル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルとアミン化合物によるエポキシ樹脂、ポリエチレングリコールとジイソシアネートによるウレタン、界面活性剤(4級アンモニウム塩、ベタイン型、イミダゾリン型、アラニン型、スルホン酸、硫酸エステル、リン酸エステル)などが挙げられる。内部練り込み用帯電防止剤としては、脂肪酸モノグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化物などの窒素を含まない非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0021】次に、本発明の液晶ディスプレイ用プラスチックフィルム及びその製造方法について説明する。該プラスチックフィルムは、上記の芳香族ポリサルホン樹脂溶液組成物を用いて得ることができる。即ち、上記の芳香族ポリサルホン樹脂溶液組成物を支持体上に流延して溶媒を含む流延フィルムを形成させ(以下、流延工程ということがある)、次いで該流延フィルムから溶媒を蒸発せしめる(以下、乾燥工程ということがある)ことにより、容易に製造することができる。

【0022】流延工程は、溶媒を含む流延フィルムを支持体上に形成させる工程である。この工程では、芳香族ポリサルホン樹脂組成物溶液をコンマコーター、リップコーター、ドクターブレードコーター、バーコーター、ロールコーター等を用いて、エンドレスバンドまたはドラムなどの支持体上に流延する。尚、支持体には鏡面処

理を施したステンレスなどの金属、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂フィルム、ガラスなどを用いることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0023】乾燥工程は、該流延フィルムより溶媒を蒸発せしめて、液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムを形成させる工程である。溶媒の蒸発は、蒸発の効率を向上させるため、加熱により行うことが好ましい。加熱は一定温度で行ってもよいが、数段以上にわたって変化させることが経済性やフィルムの表面の平滑性の観点から好ましい。乾燥が終了した液晶ディスプレイ用プラスチックフィルム中の残存溶媒量は、好ましくは5重量%以下、より好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下である。残存溶媒量が多いと、液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムのガラス転移温度( $T_g$ )が著しく低下するばかりか、後加工で熱が加わった場合に寸法変化やカールを引き起こしたり、吸湿を引き起こす傾向がある。さらに、残留溶媒が実用段階でのフィルムの周辺部品に悪影響を与える傾向もある。

【0024】また、原料の芳香族ポリサルホン樹脂の $T_g$ と実質的に同等の $T_g$ を有する液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムを効率よく製造するためには、乾燥工程の後に、芳香族ポリサルホン樹脂の $T_g$ 以上の温度で加熱することが好ましい。

【0025】形成された液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムは、通常、支持体から剥離して使用される。剥離の方法には特に制限はないが、膜状物を支持体から連続的に剥離することにより長尺の芳香族ポリサルホン樹脂フィルムを得ることができる。また、シート状の支持体を用いてバッチ法で短尺の芳香族ポリサルホン樹脂フィルムを得ることもできる。

【0026】このようにして得られるプラスチックフィルムは、押出し法により作製したものと比較して、ダイラインなどのスジが発生することなく、かつ厚み精度に優れており、さらにMD方向とTD方向の異方性がないため、液晶ディスプレイ用途に適している。

【0027】本発明の液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムは、光学的な透明性と等方性、さらには均質性に優れている。波長400nmにおける可視光の光線透過率は、84%以上であることが必要であり、好ましくは85%以上である。光線透過率が84%未満であると、偏光が基板を透過する際の光損失が大きく、画面が暗くなるなどの問題が生じる。黄変度の目安となるイエローインデックスは、2.7以下であることが必要であり、好ましくは2.5以下である。イエローインデックスが2.7を超えると、表示画面が黄色味を帯び、精彩性に欠ける。ヘイズ値は、1%以下が好ましく、より好ましくは0.5%以下である。ヘイズ値が1%を超えると、光の散乱のため画像コントラストが低下する傾向がある。

【0028】本発明の液晶ディスプレイ用プラスチック

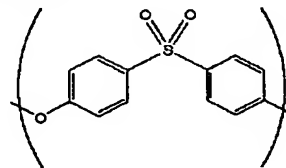
フィルムは、光学的な透明性に優れるとともに、さらに等方性と均質性を合わせ持つことが必要である。ここで、光学的等方性と均質性とは、複屈折が小さくかつそのバラツキが極めて小さいことを意味する。すなわち、本発明のプラスチックフィルムは、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率( $n_s$ )と進相軸方向の屈折率( $n_f$ )の差( $\Delta n$ )が $1.0 \times 10^{-4}$ 以下であることが必要である。 $\Delta n$ が $1.0 \times 10^{-4}$ を超えると、偏光の歪が生じ、液晶ディスプレイフィルムとして実用に耐えない。

【0029】本発明の液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムは、平均厚みが30~400 $\mu m$ であることが好ましく、より好ましくは50~200 $\mu m$ である。膜厚が400 $\mu m$ を超えると溶媒を除去することが困難となる傾向があり、30 $\mu m$ 未満では厚みむらを抑制することが困難となる傾向がある。

【0030】このようにして得られた液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムを用い、ハードコート層、ガスバリアー層、透明電極などを積層することにより、容易に液晶ディスプレイ用プラスチック基板を製造することができる。また、該プラスチック基板に種々の加工・組み立てなどを行うことにより液晶ディスプレイを製造することができる。具体的には、まず、該プラスチックプラスチック基板の透明電極上にポリイミド配向膜を形成し、続いて、配向膜が形成された2枚のプラスチック基板で液晶を挟むことにより液晶セルを形成し、該液晶セルの前後に偏光板を配置し、さらに上下のプラスチック基板のラビング方向を直行させることにより液晶ディスプレイを製造することができる。

【0031】

【実施例】次に、本発明を実施例に基いて説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。なお、実施例で用いた芳香族ポリサルホン樹脂である、スミカエクスルPES4100G、スミカエクスルPES5200P、スミカエクスルPES7600Pはいずれも、実質的に以下の繰返し構造単位からなるものである。



【0032】〔膜厚測定〕エリクセン社製フォイルシックネスゲージ モデル497を用いて膜厚を測定した。

〔ガラス転移点の測定〕セイコー電子工業製熱分析システムSSC/5200を用い、フィルムを10( $^{\circ}C/min$ )で25 $^{\circ}C$ から300 $^{\circ}C$ まで昇温することによりガラス転移点を測定した。

〔光線透過率の測定〕(株)日立製作所製分光光度計UV3500を用いて、400nmにおけるフィルムの光

線透過率を測定した。

〔イエローインデックスの測定〕(株)ニコン製顕微測光システムを用いて、フィルムのX値、Y値、Z値を測定した。この値をもとにJIS K7105記載の計算式を用いてイエローインデックス(YI)を算出した。

〔リタデーションの測定〕偏光顕微鏡を用いたセナルモン法にて、フィルム面内のリタデーションを測定した。この値をもとに遅相軸方向の屈折率( $n_s$ )と進相軸方向の屈折率( $n_f$ )の差( $\Delta n$ )を計算した。

#### 【0033】実施例1

東レ・ダウコーニング社製シランカップリング剤AY43-021で処理したガラス板上にスミカエクスルPES7600Pの20%DMF溶液を流延し、下記条件で乾燥を行い、Tgが220℃で膜厚が53 $\mu$ mのPESフィルムを得た。

乾燥条件：100℃×45分(ホットプレート)+100℃×30分+130℃×1時間+150℃×1時間+180℃×1時間+200℃×2時間+230℃×2時間(以上通風オープン)

得られたフィルムの光線透過率、イエローインデックス、レタデーションを測定した。結果を表1に示す。

#### 【0034】比較例1

商品名スミカエクスル5200P(住友化学工業(株)製、ポリエーテルスルホン、還元粘度0.52dl/g)をN,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、固形分が25重量%の溶液を調整した。この溶液をバーコーター(クリアランス500 $\mu$ m)を用いてガラス板上に流延し、100℃の加熱オープンに入れ10分間放置した。その後、フィルムの表面状態を観察したところ、全面にオレンジピールが発生し、評価に適さないことが判明した。

#### 【0035】比較例2

池貝(株)製GS65-25(単軸、L/D=25)を用いて、スクリュウ回転数15rpm、吐出量10.9kg/h、引き取り速度6.67m/minで商品名スミカエクスル4100G(住友化学工業(株)製、ポリエーテルスルホン、還元粘度0.41dl/g)の押出しフィルムを作製した。このフィルムの光線透過率、イエローインデックス、レタデーションを測定した。結果を表1に示す。

#### 【0036】

#### 【表1】

	実施例1	比較例2
膜厚( $\mu$ m)	53	45
Tg(℃)	220	218
光線透過率(%)	85.7	83.6
イエローインデックス	2.10	3.63
リタデーション(nm)	0	6.1
$\Delta n$	0	$1.36 \times 10^{-4}$

#### 【0037】

【発明の効果】本発明によれば、光学的な透明性等方に優れた液晶ディスプレイ用プラスチックフィルムお

よびそれを用いた液晶ディスプレイ用プラスチック基板を提供することが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B29L 7:00

C08L 81:06

識別記号

FI

B29L 7:00

C08L 81:06

ターコード(参考)

Fターム(参考) 2H090 JB03 JC06 JD04

4F071 AA64 AF27 AF30Y AF31Y

AH16 BA02 BB02 BC01 BC02

4F205 AA34D AC05 AH33 GA07

GB01 GC06

5C094 AA60 BA43 EB01